

Struktur und Reaktivität polycyclischer Ionenpaare

Bernd Ch. Becker, Walter Huber, Christoph Schnieders und Klaus Müllen*

Institut für Organische Chemie der Universität Köln,
Greinstr. 4, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 18. August 1982

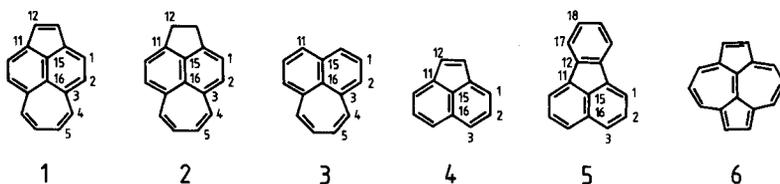
Eine Reihe von polycyclischen π -Systemen **1** – **5**, die sich jeweils vom Naphthalin ableiten, werden mit Alkalimetallen reduziert: es entstehen über die intermediär auftretenden Radikalanionen die entsprechenden Dianionsalze sowie im Fall von **1** auch das Tetraanionsalz. Die Strukturen der Ionenpaare werden mit spektroskopischen Mitteln aufgeklärt. Die Art der Ladungsverteilung hängt sowohl von der Topologie des π -Systems als auch von der polarisierenden Wirkung der Gegenionen ab. Die Kenntnis der Ladungsverteilung erlaubt es, die Reaktionen der Dianionen mit Elektrophilen zu deuten.

Structure and Reactivity of Polycyclic Ion Pairs

A series of polycyclic π -systems **1** – **5** which have in common a naphthalene moiety are reduced by alkali metals: via the intermediate radical anions the corresponding dianion salts and a tetraanion salt of **1** are obtained. The structures of the ion pairs are elucidated by spectroscopic methods. The charge distribution depends on the topology of the π -systems and on the polarizing counterions. Knowledge of the charge distribution allows to rationalize the reactions of the dianions with electrophiles.

1. Einleitung

Bei der Charakterisierung polycyclischer π -Systeme stellt sich vor allem die Frage, ob Struktur und Reaktivität hinlänglich durch die Natur der einzelnen Fragmente erklärt werden können oder ob die spezifische Verknüpfung der Untereinheiten völlig neue Moleküleigenschaften bedingt¹⁾. Die Einbeziehung ionischer Derivate spielt für derartige Überlegungen eine wesentliche Rolle, denn die durch einen Redoxprozeß bewirkte Änderung der Elektronenkonfiguration beeinflusst nicht nur die π -Bindungsverhältnisse, sondern vermag auch völlig neue Molekülfragmente einer chemischen Umsetzung zugänglich zu machen^{2–5)}



Die Bezifferung der Zentren ist (z. T. abweichend von den IUPAC-Regeln) so gewählt, daß ein direkter Vergleich entsprechender chemischer Verschiebungen möglich wird.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Darstellung mehrfach geladener Derivate der polycyclischen Naphthalinabkömmlinge **1** – **5**⁶. Die Wahl dieser Verbindungen ergibt sich aus der Möglichkeit, Acepleiadien (**2**)⁷ oder Pleiadien (**3**)⁸ sowie Acenaphthylen (**4**) als Bauteile des tetracyclischen Acepleiadylens (**1**)⁷ aufzufassen.

Hauptziel in der Charakterisierung der ionischen Systeme ist die Ermittlung vorherrschender Strukturelemente. Ein zentrales Kriterium bildet dabei die π -Ladungsverteilung, welche mit Hilfe von MO-Modellen abgeschätzt und experimentell aus den ¹³C-NMR-Spektren bestimmt werden soll⁹. ¹H-Chemische Verschiebungen erlauben nach der notwendigen Korrektur um die jeweiligen Ladungseinflüsse Rückschlüsse auf lokale bzw. nichtlokale magnetische Anisotropieeffekte, welche ihrerseits empfindliche Sonden auf die π -Elektronenstruktur sind¹⁰. Die kinetisch kontrollierte Addition elektrophiler Agenzien an die Ionen dient nicht nur dem Strukturbeweis, sondern verspricht auch Informationen über die Art der Ladungsverteilung in den Ionen.

Es steht zu erwarten, daß die polarisierende Wirkung der Gegenionen die π -Ladungsverteilung innerhalb der polycyclischen π -Systeme beeinflusst. Die Beschreibung lokaler π -Ladungsdichten durch Betrachtung individueller NMR-chemischer Verschiebungen setzt deshalb außer einer experimentell gesicherten Signalzuordnung die Kenntnis der Struktur der Ionenpaare voraus.

2. Resultate

Das Verfahren zur Darstellung der Ionen **1**²⁻, **2**²⁻, **3**²⁻, **4**²⁻, **5**²⁻ und **1**⁴⁻ ist im experimentellen Teil beschrieben. Der chemische Strukturbeweis für diese Ionen wird durch eine Reoxidation zu den Neutralverbindungen und durch eine Umsetzung mit elektrophilen Agenzien erbracht (siehe Abschnitt 3.4.).

Die im folgenden getroffenen Zuordnungen der ¹H-Absorptionen stützen sich vor allem auf die relativen Intensitäten und Multiplizitäten der Signalgruppen; aufgrund der großen Verschiebungsdifferenzen liegen vielfach Spektren 1. Ordnung vor. In einzelnen Fällen, bei denen die obige Information nicht ausreichend ist, wird auf eine Korrelation mit berechneten π -Ladungsdichten oder auf die Korrelation mit den ESR-Kopplungskonstanten der entsprechenden Radikalanionen zurückgegriffen. Für die Ionen **1**²⁻, **1**⁴⁻ und **2**²⁻ ist die Zuordnung der Protonen im Siebenring zu den entsprechenden Absorptionen durch die Einbeziehung der an den Positionen 4 und 7 deuterierten Derivate [D₂]-**1**²⁻, [D₂]-**1**⁴⁻ und [D₂]-**2**²⁻ abgesichert.

Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale von wasserstofftragenden Kohlenstoffzentren erfolgt aufgrund selektiver ¹³C{¹H}-Entkopplungsexperimente, denen die in den Tabellen vorgenommene Zuordnung der ¹H-Absorptionen zugrundegelegt wird. Die Signale quartärer Kohlenstoffzentren können nur durch Korrelation mit berechneten π -Ladungsdichten zugeordnet werden.

Dianion und Tetraanion des Acepleiadylens

Das Dilithiumsalz **1**²⁻/2 Li⁺ und das Tetralithiumsalz **1**⁴⁻/4 Li⁺ des Acepleiadylens (**1**) wurden von uns bereits kurz beschrieben⁶. Die ¹H-NMR-Spektren der Ionen sind in Abb. 1 demjenigen der Neutralverbindung gegenübergestellt. Beim Übergang von der Neutralverbindung zum Dianion erfährt der ¹H-Signalschwerpunkt eine Hochfeldverschiebung um 8.5 ppm. Im Tetraanion ist dieser Schwerpunkt wieder um 4 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **1**²⁻/2 Li⁺ zeigt vier gut separierte Signalgruppen bei $\delta = 1.53$ (12-H, 13-H; s), 1.26 (2-H, 9-H; d), -0.33 (1-H, 10-H; d) und -2.05 (4-H, 5-H, 6-H, 7-H; m). Für den untersuchten Temperaturbereich (193 – 273 K) konnte keine signifikante Verschiebung einzelner Absorptionen beobachtet werden. Im Spektrum des dideuterierten Derivats [D₂]-**1**²⁻/2 Li⁺ nimmt die relative Intensität der Signalgruppe bei $\delta = -2.05$ deutlich ab.

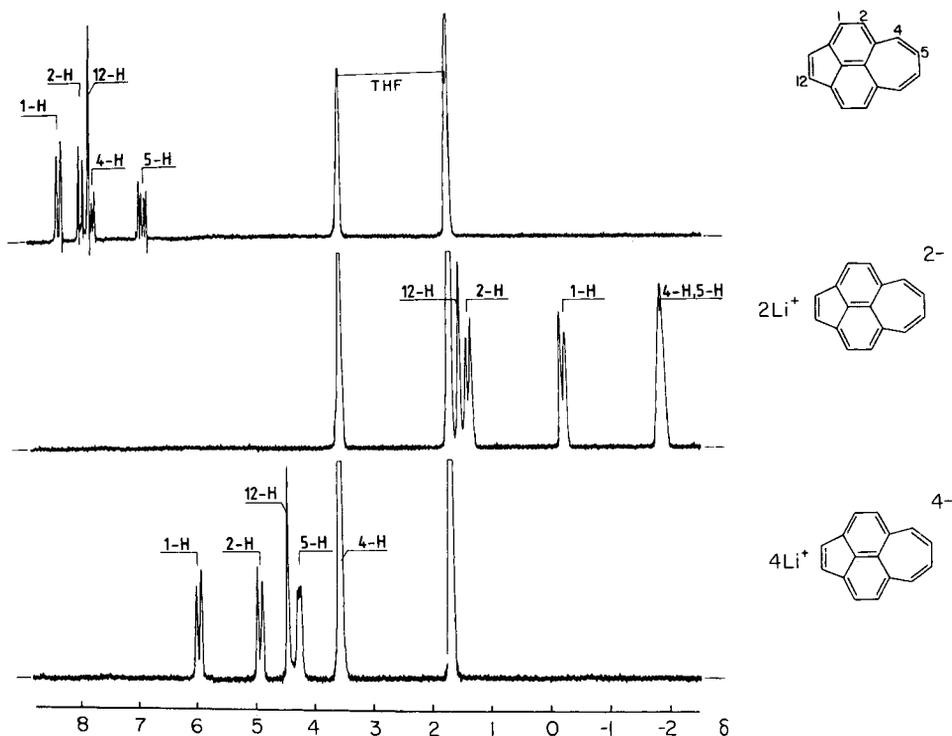


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren von **1**, $1^{2-}/2\text{Li}^+$ und $1^{4-}/4\text{Li}^+$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 233 K, 100 MHz)

Verfolgt man die Weiterreduktion des Dianions ^1H -NMR-spektroskopisch, so tritt intermediär eine Spektrenüberlagerung auf: man beobachtet gleichzeitig das Verschwinden der Dianionsignale bei hohem Feld und das Erscheinen der Tetraanionsignale bei tiefem Feld. Im Spektrum von $1^{4-}/4\text{Li}^+$ sind vier Absorptionen bei $\delta = 5.96$ (1-H, 10-H; d), 4.90 (2-H, 9-H; d), 4.44 (12-H, 13-H; s) und 4.28 (5-H, 6-H; m) zu erkennen. Die fehlende Absorption von 4-H und 7-H liegt unter dem Tieffeldsignal des Tetrahydrofurans ($[\text{D}_8]\text{THF}$) bei $\delta = 3.56$. Einstrahlen mit der Frequenz dieses Lösungsmittelsignals bedingt eine Veränderung des Multiplettsignals bei $\delta = 4.28$ (5-H, 6-H). Das Tetraanion des Acepleiadylens ist nur bei Temperaturen unter 233 K stabil. Zwischen 193 und 233 K sind keine Änderungen der chemischen Verschiebungen zu beobachten.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von $1^{2-}/2\text{Li}^+$ und $1^{4-}/4\text{Li}^+$ (Abb. 2) zeigen jeweils 9 Absorptionssignale (vgl. Tab. 1).

Das Dianion 1^{2-} konnte auch in Form des Dikaliumsalzes $1^{2-}/2\text{K}^+$ dargestellt werden. Desse ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind bei tiefer Temperatur ($T < 183\text{ K}$) ähnlich denjenigen des Dilithiumsalzes. Aus dem exakten Vergleich der ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen $1^{2-}/2\text{Li}^+$ und $1^{2-}/2\text{K}^+$ (Tab. 1) wird jedoch deutlich, daß die chemischen Verschiebungen empfindlich vom jeweiligen Gegenion abhängig sind.

Mit zunehmender Temperatur ($T > 183\text{ K}$) verbreitern sich die NMR-Signale (^1H , ^{13}C) von $1^{2-}/2\text{K}^+$ und verschwinden oberhalb von 183 K im Rauschen der Grundlinie¹¹⁾.

Die Darstellung eines Tetraanionsalzes $1^{4-}/4\text{K}^+$ gelang nicht. Obwohl verlängerter Kontakt zwischen Lösung und Kaliumspiegel zum Verschwinden der Dianionsignale führte, konnte auch nach längeren Kontaktzeiten keine neue diamagnetische Spezies nachgewiesen werden.

Tab. 1. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen (δ_H) und ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen (δ_C) von **1**, **1**²⁻ und **1**⁴⁻, ESR-Kopplungskonstanten (a_H) des Radikalanions **1**²⁻, sowie berechnete Ladungsdichten (siehe Fußnoten)

Position	1(10)	2(9)	3(8)	4(7)	5(6)	11(14)	12(13)	15	16
δ_H (1)	8.32	7.91		7.76	6.91		7.83		a)
δ_H (1 ²⁻)	-0.33	1.26		-2.05	-2.05		1.53		b)
δ_H (1 ⁴⁻)	-1.46	0.49		-3.34	-3.34		1.13		c)
δ_H (1 ⁴⁻)	5.96	4.90		3.56	4.28		4.44		b)
δ_C (1)	125.6	127.1	134.4	136.8	126.7	137.8	125.9	126.9	d)
δ_C (1 ²⁻)	98.6	131.0	121.4	155.8	127.6	132.1	86.8	146.1	b)
$\Delta\delta_C$	-27.0	+3.9	-13.0	+19.0	+0.9	-5.7	-39.1	+19.2	e)
δ_C (1 ²⁻)	101.6	129.8	122.1	158.9	129.8	133.6	97.5	158.9	c)
δ_C (1 ⁴⁻)	74.3	86.4	94.0	58.4	100.3	113.7	127.2	139.1	b,k)
a_H (1 ²⁻) [mT]	0.404	0.080		0.021	0.276		0.244		f)
c^1 (1 ²⁻)	0.136	0	0.136	0.027	0.087	0.027	0.087	0	g)
c^2 (1 ⁴⁻)	0	0.032	0.007	0.245	0.109	0.030	0.013	0	h)
Δa_π (1 \rightarrow 1 ²⁻)	+0.335	-0.085	+0.341	-0.020	+0.220	+0.025	+0.221	+0.031	i)
Δa_π (1 ²⁻ \rightarrow 1 ⁴⁻)	+0.106	+0.130	-0.190	+0.568	+0.068	+0.032	+0.148	-0.039	j)

a) [D₂]Dichlormethan; Raumtemperatur. — b) [D₈]THF; 233 K; Lithiumsalz. — c) [D₈]THF; 233 K; Kaliumsalz. — d) [D₈]THF; Raumtemperatur; diese chemischen Verschiebungen unterscheiden sich, lösungsmittelbedingt, geringfügig von den in Lit. 29) angegebenen und in Lit. 6) zitierten Werten. Die Signala Zuordnung wird in Appendix I diskutiert. — e) Verschiebung der ¹³C-Signale beim Übergang **1** \rightarrow **1**²⁻/2 Li⁺. — f) Literaturwerte¹⁴⁾. — g) Quadrate der HMO-Koeffizienten im HOMO von **1**²⁻. — h) Quadrate der HMO-Koeffizienten im HOMO von **1**⁴⁻. — i) Änderungen der π -Ladungsdichten beim Übergang **1** \rightarrow **1**²⁻. — j) Änderungen der π -Ladungsdichten beim Übergang **1**²⁻ \rightarrow **1**⁴⁻. — k) Die Zuordnung der π -Ladungsdichten der Signale von C-4 beruht auf der Inspektion des Spektrums von [D₂]-**1**⁴⁻/4 Li⁺. Die Zuordnung der anderen Resonanzen ist experimentell nicht gesichert.

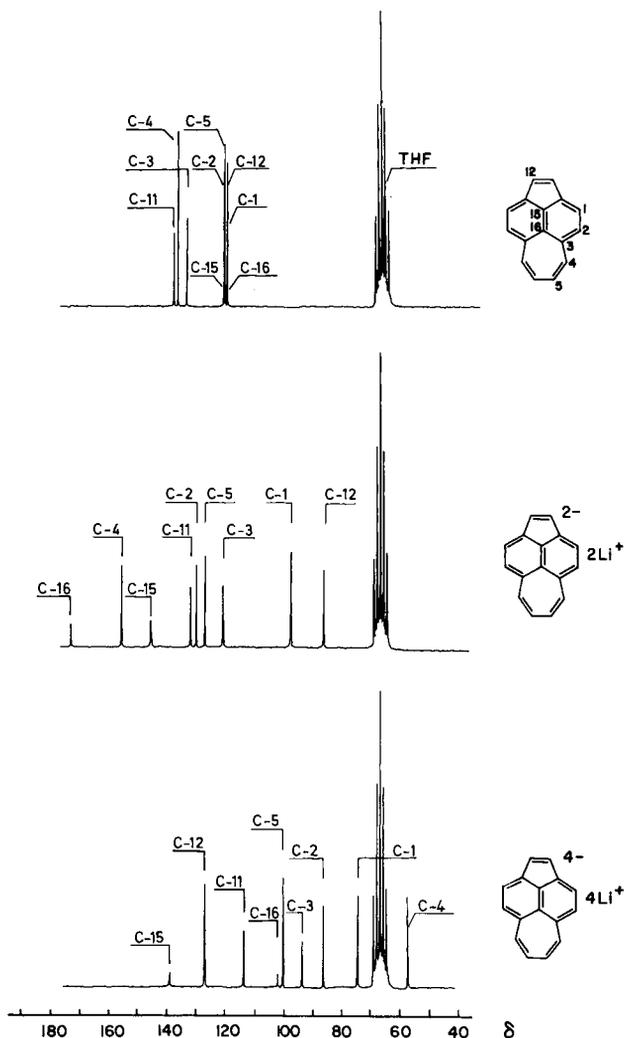


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektren von **1**, $1^{2-}/2 \text{Li}^+$ und $1^{4-}/4 \text{Li}^+$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 233 K, 22 MHz)

Dianion des Acepleiadiens

Wie für Acepleiadylen (**1**) gelingt auch für Acepleiadien (**2**) die Darstellung eines Dilithium- $2^{2-}/2 \text{Li}^+$ und eines Dikaliumsalzes $2^{2-}/2 \text{K}^+$. Dank ihrer Stabilität in Lösung ($[\text{D}_8]\text{THF}$) konnten diese beiden Salze im Temperaturintervall von 183–273 K ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht werden. Die chemischen Verschiebungen (^1H , ^{13}C) zeigen dabei keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit; im Fall der ^{13}C -Signale liegen die temperaturinduzierten Änderungen sämtlicher Signallagen unter 1 ppm. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen des Dikaliumsalzes ändern sich nur unwesentlich (< 1 ppm), wenn das Lösungsmittel THF durch Dimethoxyethan ersetzt wird.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dilithiumsalzes (Abb. 3) zeigt fünf Signalgruppen bei $\delta = 3.20$ (12-H, 13-H; s), 3.45 (4-H, 7-H; m), 4.28 (5-H, 6-H; m), 6.36 (1-H, 10-H; d) und 6.73 (2-H, 9-H; d). Im Spektrum des dideuterierten Derivats $[\text{D}_2]\text{-}2^{2-}/2\text{Li}^+$ verschwindet die Absorption bei $\delta = 3.45$. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dikaliumsalzes $2^{2-}/2\text{K}^+$ weist ein ähnliches Aufspaltungsmuster auf. Es bestehen jedoch geringfügige Differenzen in den ^1H -chemischen Verschiebungen (vgl. Tab. 2).

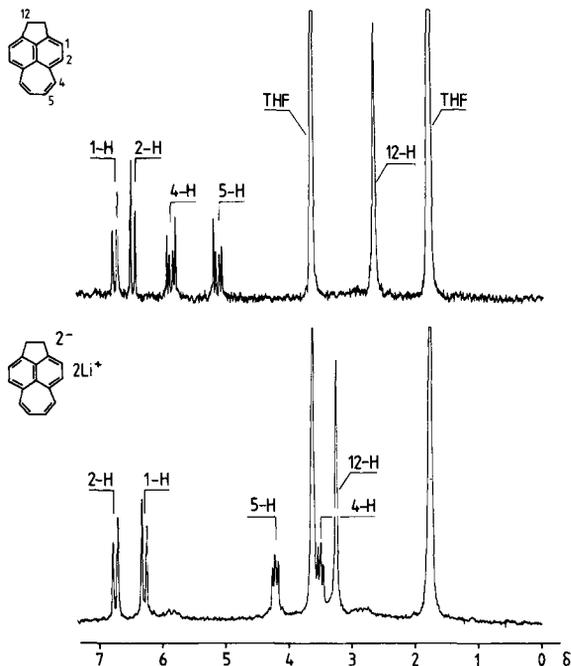


Abb. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2** und $2^{2-}/2\text{Li}^+$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 233 K, 100 MHz)

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Dilithiumsalzes ist in Abb. 4 dargestellt. Das Auftreten von neun Absorptionssignalen belegt das Vorliegen eines intakten Molekülgerüsts. Auch für das Dianion des Acepleidiens 2^{2-} zeigt sich eine bemerkenswerte Abhängigkeit vom jeweiligen Alkalimetallgegenion (Li^+ oder K^+) (vgl. Tab. 2).

Die größten Verschiebungsdifferenzen beim Übergang von Dilithium- zum Dikaliumsalz beobachtet man bezeichnenderweise für die Absorptionen der Kohlenstoffzentren im Siebenringfragment. Diese betragen für C-5 und C-6 5.2 ppm, für C-4 und C-7 8.8 ppm und für C-16 sogar -10.1 ppm. Im Vergleich dazu verändern sich die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der restlichen Kohlenstoffzentren um weniger als 3.5 ppm.

Dianion des Pleidiens

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $3^{2-}/2\text{Li}^+$ entspricht weitgehend demjenigen des Acepleidiendianions $2^{2-}/2\text{Li}^+$ (vgl. Tab. 2).

Dianion des Acenaphthylens

Ausgehend von Acenaphthylen (**4**) gelingt durch Metallreduktion die Darstellung sowohl eines Dilithium- $4^{2-}/2\text{Li}^+$ als auch eines Dikaliumsalzes $4^{2-}/2\text{K}^+$. Während für die ^1H -Resonanzen

Tab. 2. ^1H -NMR-Chemische Verschiebungen (δ_{H}) von 2 , 2^{2-} , 3 und 3^{2-} , ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ_{C}) von 2 und 2^{2-} , ESR-Kopplungskonstanten (a_{H}) der Radikalanionen 2^{2-} und 3^{2-} , sowie berechnete Ladungsdichten (siehe Fußnoten)

Position	1(10)	2(9)	3(8)	4(7)	5(6)	11(14)	12(13)	15	16
$\delta_{\text{H}}(2)$	6.66	6.35		5.75	5.07		3.04		a)
$\delta_{\text{H}}(2^2)$	6.36	6.73		3.45	4.28		3.20		b)
$\delta_{\text{H}}(2^2)$	6.32	6.75		3.65	4.10		3.28		c)
$\delta_{\text{H}}(3)$	6.91	6.55		5.93	5.28	7.13			d)
$\delta_{\text{H}}(3^2)$	6.64	5.99		3.14	3.98	5.99			b)
$\delta_{\text{C}}(2)$	119.5	127.4	135.3	125.4	137.9	143.4	29.1	142.4	136.0
$\delta_{\text{C}}(2^2)$	115.7	117.1	140.3	68.4	99.5	122.0	30.8	135.9	101.5
$\Delta\delta_{\text{C}}$	-3.8	-10.3	+5.0	-57.0	-38.4	-21.4	+0.9	-6.5	-34.5
$\delta_{\text{C}}(2^{2-})$	114.8	116.2	136.7	77.2	104.7	118.7	31.3	136.2	91.4
$a_{\text{H}}(2^2)$ [mT]	0.020	0.070		0.633	0.256		0.305		b)
c^2	0.001	0.032	0.013	0.238	0.112	0.037		0.004	0.123
Δq_{π}	-0.014	+0.153	-0.089	+0.422		+0.221			i)
$a_{\text{H}}(3^{2-})$ [mT]	0.023	0.080		0.629	0.269	0.193			j)

a) $[\text{D}_2]$ Dichlormethan; Raumtemperatur. — b) $[\text{D}_8]$ THF; 233 K; Lithiumsalz. — c) $[\text{D}_8]$ THF; 233 K; Kaliumsalz. — d) Literaturwerte⁸⁾. — e) Literaturwerte²⁹⁾. — f) Verschiebungen der ^{13}C -Signale beim Übergang $2 \rightarrow 2^{2-}/2\text{Li}$. — g) Literaturwerte¹⁴⁾. — h) Quadrate der HMO-Koeffizienten im HOMO von 2^{2-} . — i) Änderungen der π -Ladungsdichten beim Übergang $2 \rightarrow 2^{2-}$. — j) Literaturwerte⁴²⁾.

 Tab. 3. H,H-Kopplungskonstanten (in Hz)^{a)} in **1** und **2**¹⁾

	J_{45}	J_{46}	J_{47}	J_{56}	J_{12}
1	11.63	0.89	-0.52	8.36	7.44
2	12.06	0.99	0.59	7.39	6.88

a) Exakte Analyse des AA'BB'-Systems der Protonen 4-H, 5-H, 6-H und 7-H mit Hilfe des Programms ITRCAL.

Tab. 4. ^1H - (δ_{H}) und ^{13}C - (δ_{C}) NMR-Chemische Verschiebungen von **4** und 4^{2-} , ESR-Kopplungskonstanten (a_{H}) des Radikalanions $4^{\cdot-}$ sowie berechnete Ladungsdichten (siehe Fußnoten)

Position	1(10)	2(9)	3(8)	11(14)	12(13)	15	16
δ_{H} (4)	7.41	7.28	7.53		6.88		a)
δ_{H} (4^{2-})	4.50	5.17	3.69		4.21		b)
δ_{H} (4^{2-})	4.40	4.89	3.14		4.41		c)
δ_{C} (4)	123.8	127.3	126.8	139.5	129.2	128.2	127.9
δ_{C} (4^{2-})	95.4	128.3	85.9	125.0	79.2	137.9	148.7
$\Delta\delta_{\text{C}}$	-28.4	+1.0	-40.9	-14.5	-50.0	+9.7	+20.8
δ_{C} (4^{2-})	98.3	127.5	83.0	125.3	89.5	140.1	151.0
a_{H} ($4^{\cdot-}$) [mT]	0.451	0.045	0.564		0.309		e)
c^2	0.150	0.014	0.178	0.053	0.104	0.000	f)
Δa_{π}	+0.367	-0.038	+0.371	+0.069	+0.273	+0.029	g)

a) Literaturwerte⁴¹⁾, - b) $[\text{D}_8]\text{THF}$; 253 K; Lithiumsalz, - c) $[\text{D}_8]\text{THF}$; 243 K; Kaliumsalz, - d) Verschiebung der ^{13}C -NMR-Signale beim Übergang $4 \rightarrow 4^{2-}/2\text{Li}^+$, - e) Literaturwerte¹⁵⁾, - f) Quadrate der HMO-Koeffizienten im HOMO von 4^{2-} , - g) Änderungen der π -Ladungsdichten beim Übergang $4 \rightarrow 4^{2-}$.

 Tab. 5. ^1H - (δ_{H}) und ^{13}C - (δ_{C}) NMR-Chemische Verschiebungen von **5** und 5^{2-} sowie ESR-Kopplungskonstanten (a_{H}) des Radikalanions $5^{\cdot-}$ (siehe Fußnoten)

Position	1(10)	2(9)	3(8)	11(14)	12(13)	15	16	17(20)	18(19)
δ_{H} (5)	7.73	7.44	7.65					7.72	7.21
δ_{H} (5^{2-})	4.94	4.94	3.25					6.89	6.01
δ_{C} (5)	122.4	128.0	126.8	137.1	139.6	130.2	132.4	120.2	127.7
δ_{C} (5^{2-})	99.3	122.5	82.4	116.2	113.6	145.6	151.1	117.7	108.6
$\Delta\delta_{\text{C}}$	-23.1	-5.5	-44.4	-20.9	-26.0	+15.4	+18.7	-2.5	-19.1
a_{H} ($5^{\cdot-}$) [mT]	0.390	0.017	0.520					0.008	0.121
c^2	0.121	0.022	0.163	0.078	0.060	0.000	0.000	0.016	0.039

a) Literaturwerte⁴¹⁾, - b) $[\text{D}_8]\text{THF}$; 233 K; Lithiumsalz, - c) Verschiebungen der ^{13}C -Signale beim Übergang $5 \rightarrow 5^{2-}/2\text{Li}^+$, - d) Literaturwerte¹⁶⁾, - e) Quadrate der HMO-Koeffizienten im HOMO von 5^{2-} .

von $4^{2-}/2\text{Li}^+$ keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist, läßt sich für die ^{13}C -chemischen Verschiebungen (193–293 K), insbesondere der Zentren C-3 (C-8) und C-12 (C-13), ein deutlicher Temperatureinfluß erkennen: das erstere Signal verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höherem Feld ($\Delta\delta/T = -1.7 \cdot 10^{-2}$ ppm/K), das letztere zu tieferem Feld ($\Delta\delta/T = 3.6 \cdot 10^{-2}$ ppm/K). Die ^1H -Resonanzen stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Literaturdaten überein^{12,13}. Die ^1H -Absorptionssignale von $4^{2-}/2\text{Li}^+$ liegen bei $\delta = 3.69$ (3-H, 8-H; d), 4.21 (12-H, 13-H; s), 4.50 (1-H, 10-H; d) und 5.17 (2-H, 9-H; dd). Die beobachteten Verschiebungsdifferenzen beim Übergang zum Dikaliumsalz $4^{2-}/2\text{K}^+$ betragen für die einzelnen Wasserstoffe weniger als 0.6 ppm (vgl. Tab. 4). Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Dilithiumsalzes (s. Abb. 4b) zeigt, wie aufgrund der Molekülkonstitution zu erwarten ist, sieben Resonanzsignale. Die einzelnen ^{13}C -chemischen Verschiebungen sind vom Gegenion (Li^+ oder K^+) abhängig. Die größten Verschiebungsdifferenzen zwischen $4^{2-}/2\text{Li}^+$ und $4^{2-}/2\text{K}^+$ treten für die Zentren C-1 (C-10), C-3 (C-8) und C-12 (C-13) auf.

Dianion des Fluoranthens

Das ^1H -NMR-Spektrum des Dilithiumsalzes $5^{2-}/2\text{Li}^+$ besteht aus vier gut separierten Signalgruppen bei $\delta = 6.89$ (17-H, 20-H; m), 6.01 (18-H, 19-H; m), 4.94 (1-H, 2-H, 9-H, 10-H; m) und 3.25 (3-H, 8-H; m). Die chemischen Verschiebungen stimmen befriedigend mit den Literaturdaten (Dinatriumsalz)¹² überein. Die dort getroffenen Signalzuordnungen wurden übernommen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von $5^{2-}/2\text{Li}^+$ ist in Abb. 4c wiedergegeben und zeigt wie dasjenige der Neutralverbindung neun Signale. Die in Tab. 5 zusammengefaßten ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen verändern sich im untersuchten Temperaturintervall (193–273 K) nur unwesentlich.

Die bei der reduktiven Darstellung der Dianionen intermediär auftretenden Radikalanionen können jeweils ESR-spektroskopisch identifiziert werden. Die Zuordnung der ESR-Kopplungskonstanten ist in der Literatur beschrieben: $1^{-\cdot 14}$, $2^{-\cdot 14}$, $4^{-\cdot 15}$, $5^{-\cdot 16}$.

3. Diskussion

3.1. π -Ladungsverteilung

Anhand der ^{13}C -chemischen Verschiebungen (δ_{C}) einer großen Zahl von cyclischen und acyclischen Anionen konnte bestätigt werden, daß die δ_{C} -Werte zur Hauptsache durch die lokalen π -Ladungsdichten kontrolliert werden¹⁷. Die Korrelation der durch Ionenbildung bewirkten Verschiebungen einzelner ^{13}C -Signale ($\Delta\delta_{\text{C}}$) mit den entsprechenden Änderungen der π -Ladungsdichte (Δq_{π})^{10,17} muß somit der Primärschritt der vorliegenden Strukturuntersuchung sein.

Bei einer qualitativen Betrachtung der ^{13}C -NMR-Spektren von $1^{2-} - 5^{2-}$ und 1^{4-} eröffnen sich vor allem folgende Besonderheiten:

- der im Vergleich zu den Neutralverbindungen große Bereich der chemischen Verschiebungen (z. B. 79 ppm für $1^{2-}/2\text{Li}^+$, 70 ppm für $4^{2-}/2\text{Li}^+$), gemäß obiger Überlegung ein Hinweis auf eine stark inhomogene Ladungsverteilung;

- die Tieffeldverschiebung einzelner Signale im Dianion (z. B. C-16 in 1^{2-} bei $\delta = 173!$), ein Hinweis auf die Abnahme lokaler π -Ladungsdichte beim Übergang zum zweifach negativierten π -System;

- die überraschend starke Hochfeldverschiebung $\Delta\delta_{\text{C}}$ der Signale einzelner Ringfragmente, ein Hinweis darauf, daß es an den entsprechenden Zentren zu einer ausgeprägten Anhäufung der Überschußladung kommt.

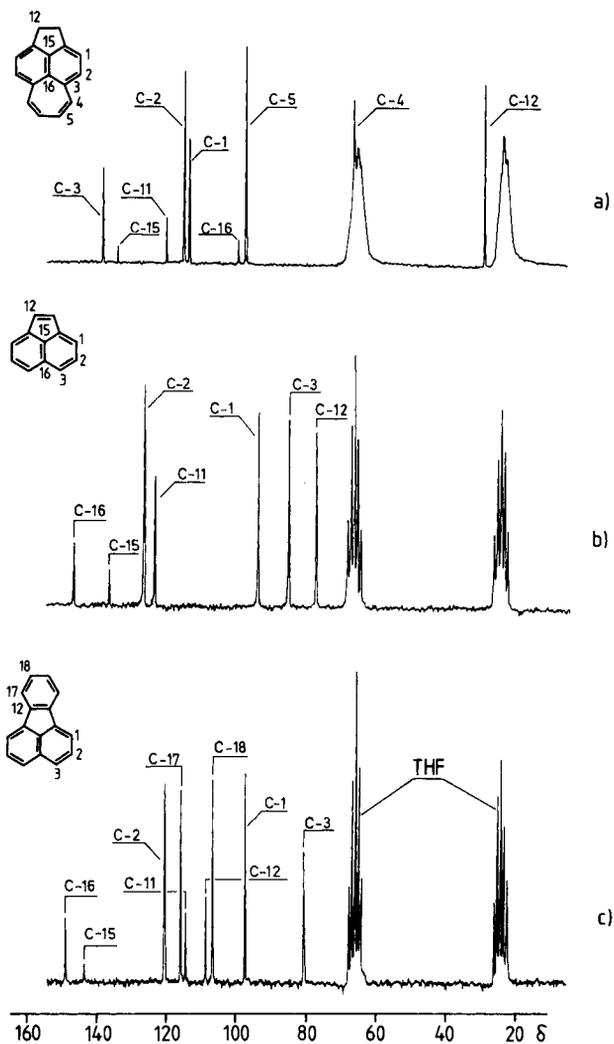


Abb. 4. ^{13}C -NMR-Spektren ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 233 K, 22 MHz) von a) $2^{2-}/2 \text{Li}^+$, b) $4^{2-}/2 \text{Li}^+$, c) $5^{2-}/2 \text{Li}^+$

Auf der Basis dieser Befunde gelingt bereits eine Grobeinteilung der strukturverwandten Dianionen. Bei dem System 2^{2-} lokalisiert sich der größte Teil der Überschußladung (eine Abschätzung¹⁸⁾ ergibt 70 – 80%) im Siebenring. Bei 4^{2-} und 5^{2-} lokalisiert sich die Ladung nicht in einem Teilring, sondern verteilt sich in die Peripherie, während die Zentren der zentralen Naphthalinbindung eine Positivierung erfahren. Eine entsprechende Beobachtung macht man für den Tetracyclus 1^{2-} , der demnach innerhalb dieser qualitativen Beschreibung der Ladungsverteilung den Systemen 4^{2-} und 5^{2-} an die Seite zu stellen ist. In 1^{2-} wirkt nur das Acenaphthylengerüst als Elektronenakzeptor. Deshalb überrascht nicht, daß beim Übergang von 1^{2-} zum Tetraanion 1^{4-} die zusätzliche

Ladung im wesentlichen durch den Siebenring aufgenommen wird. Während also 1^{2-} und 4^{2-} eine analoge Ladungsverteilung erkennen lassen, ist 1^{4-} dem Dianion 2^{2-} vergleichbar. Es ist deshalb bezeichnend, daß das ^{13}C -NMR-Spektrum von 1^{4-} , sieht man von den Brückenzentren ab, eine Superposition der Einzelspektren von 2^{2-} und 4^{2-} darstellt (siehe Abb. 2 und Abb. 4a,b).

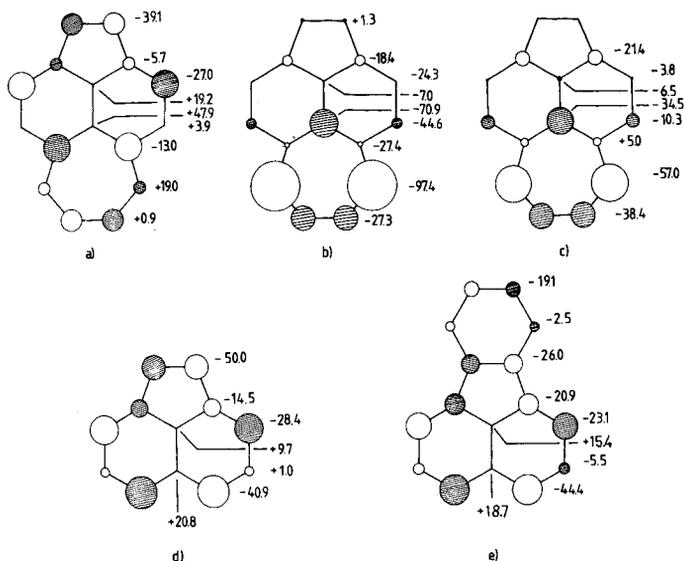


Abb. 5. Schematische Darstellung der in den Anionen neu besetzten HMO- π -Orbitale (die Kreisradien sind proportional zu den jeweiligen AO-Koeffizienten). Außerdem sind für jedes Zentrum die $\Delta\delta_{\text{C}}$ -Werte angegeben (Verschiebung der individuellen ^{13}C -Signale, die beim Übergang zum Dilithiumsalz des Dianions (a,c,d,e) bzw. beim Übergang vom Dianion zum Tetraanion (b) beobachtet werden): a) 1^{2-} , b) 1^{4-} , c) 2^{2-} , d) 4^{2-} , e) 5^{2-}

In einem nächsten Interpretationsschritt soll überprüft werden, ob die gravierenden Unterschiede der Ladungsverteilung durch die anhand von MO-Modellen berechneten π -Ladungsdichten reproduziert werden. Abb. 5 gibt eine schematische Darstellung der im Dianion neu besetzten Hückel-Molekülorbitale. Außerdem sind für jedes Zentrum die experimentell bestimmten $\Delta\delta_{\text{C}}$ -Werte angegeben. Es zeigt sich, daß schon ein einfaches MO-Modell die oben geschilderte Analogie von 1^{2-} , 4^{2-} und 5^{2-} bzw. von 1^{4-} und 2^{2-} korrekt vorauszusagen vermag: die Symmetrie des Frontorbitals von 1^{2-} entspricht der von 4^{2-} , während in 1^{4-} ein Frontorbital des Pleiadentyps (2^{2-} bzw. 3^{2-}) neu besetzt wird.

Ebenso wie die Ladungsverteilung in den Dianionen ist auch die Spindichteverteilung in den entsprechenden Radikalanionen, welche ESR-spektroskopisch durch die Proton-Hyperfeinkopplungskonstante a_{H} erfaßt wird, durch die Art des neu besetzten Molekülorbitals kontrolliert¹⁹⁾.

In Abb. 6 sind daher die für die Dianionen bestimmten $\Delta\delta_{\text{C}}$ -Werte gegen die experimentellen a_{H} -Werte aufgetragen. Die zur Orientierung gestrichelt eingezeichnete Ge-

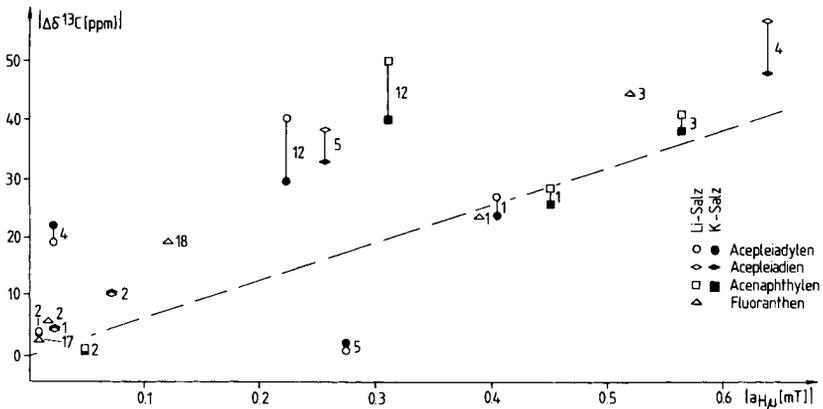


Abb. 6. Korrelation der individuellen $\Delta\delta_C$ -Werte der Dianionen 1^{2-} , 2^{2-} , 4^{2-} und 5^{2-} mit den ESR-Kopplungskonstanten a_H der entsprechenden Radikalanionen (Absolutwerte)

rade entspricht einem Quotienten $\Delta\delta_C/a_H$, den man aufgrund der Proportionalität von $\Delta\delta_C$ und der Änderung der π -Ladungsdichte Δq_π (mit $\Delta\delta_C/\Delta q_\pi = K_C = 160 \text{ ppm/e}$) sowie der Proportionalität von a_H und der Spindichte ρ_π (mit $a_H/\rho_\pi = 2,5 \text{ mT/e}$) voraussagen würde¹⁹). Erwartungsgemäß ist generell eine befriedigende Korrelation möglich, mindestens ebenso charakteristisch ist aber die starke Abweichung der Wertepaare einzelner π -Zentren [C-5 (C-6) in 2^{2-} sowie C-12 (C-13) in 1^{2-} und 4^{2-}]. In Übereinstimmung mit der bereits geschilderten qualitativen Beschreibung der Ladungsverteilung wird man zu folgern haben, daß die Akzeptoreigenschaften bestimmter Fragmente [der Siebenringzentren C-5 (C-6) in 2^{2-} sowie der Fünfringzentren C-12 (C-13) in 1^{2-} und 4^{2-}] in den Dianionen noch stärker ausgeprägt sind als in den entsprechenden Radikalanionen.

Für die Auswertung von Abb. 6 ist bedeutsam, daß die Vorzeichen der ESR-Kopplungskonstanten mit kleinem Absolutbetrag experimentell nicht gesichert sind. Bemerkenswert ist aber, daß positive ESR-Kopplungskonstanten im Radikalanion ebenso wie Tieffeldverschiebungen bestimmter ^{13}C -Signale im Dianion jeweils für solche Zentren beobachtet werden, die verschwindend kleine AO-Koeffizienten im neu besetzten Molekülorbital aufweisen. Das Auftreten negativer Spindichten sowie positiver π -Ladungsdichten in beiden anionischen Systemen kann durch eine π, π -Polarisation gedeutet werden^{20,21,22}, ein Mechanismus, der durch ein einfaches HMO-Modell (s. Abb. 5) nicht nachvollziehbar ist.

Berechnet man die π -Ladungsverteilung in 1^{2-} , 2^{2-} , 4^{2-} und 1^{4-} mittels eines INDO-Verfahrens²³ (für optimierte Molekülgeometrien), so vermag man anhand der Δq_π -Werte (s. Tab. 1, 2 und 4) auch das Auftreten positiver Partialladungen an bestimmten Zentren richtig vorauszusagen. Die empirisch ermittelten Unterschiede der Ladungsverteilungen, welche sich in den einzelnen Ionen ausbilden, finden sich in überzeugender Weise bestätigt.

In Abb. 7 sind die $\Delta\delta_C$ -Werte gegen die Änderungen der π -Ladungsdichten Δq_π aufgetragen²⁴. Es zeigt sich, daß die Lokalisation der Überschußladung in bestimmten

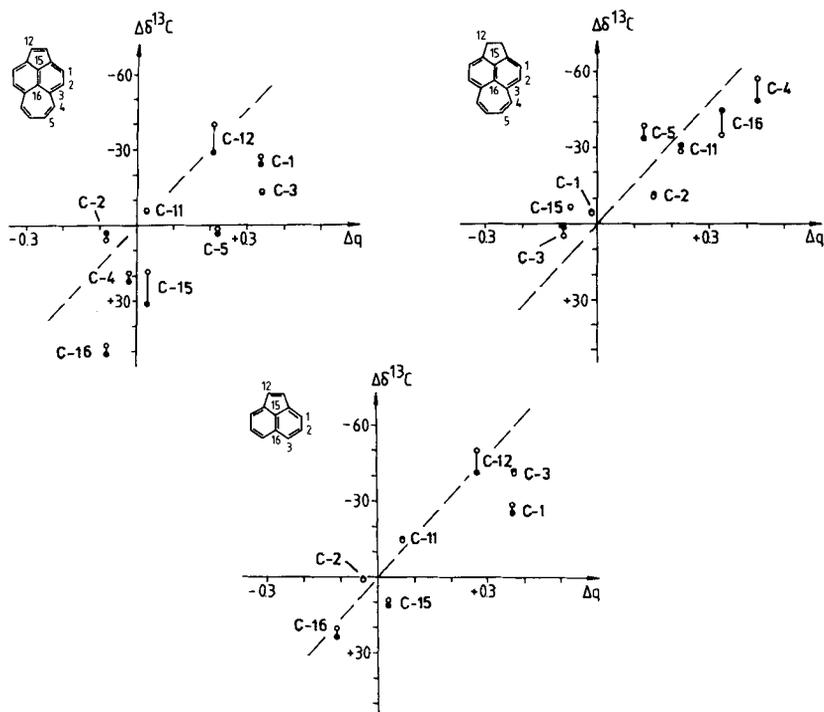


Abb. 7. Korrelation der individuellen $\Delta\delta_{\text{C}}$ -Werte der Ionen 1^{2-} , 2^{2-} und 4^{2-} mit den für die Ionenbildung berechneten (siehe Tabellen) Änderungen der lokalen π -Ladungsdichten (\bullet : Kaliumsalz, \circ : Lithiumsalz). Die gestrichelt eingezeichnete Gerade entspricht dem Quotienten $\Delta\delta_{\text{C}}/\Delta q_{\pi} = 160 \text{ ppm/e}$

Fragmenten der polycyclischen Dianionen (s. o.) auch durch die INDO-Rechnungen unterschätzt wird. Eine exakte Vorausberechnung individueller chemischer Verschiebungen der Anionen unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs von $\Delta\delta_{\text{C}}$ und Δq_{π} ist nur bedingt möglich.

Es ist von Vorteil, zum Vergleich der Titeldianionen nicht nur die individuellen ^{13}C -chemischen Verschiebungen, sondern auch die jeweiligen Signalschwerpunkte heranzuziehen. Der Schwerpunkt der ^{13}C -Signale von **1** verschiebt sich beim Übergang zu $1^{2-}/2 \text{ Li}^+$ um $\Delta < \delta_{\text{C}} > = 3.4 \text{ ppm}$ zu höherem Feld⁶⁾, während beim Übergang zu $1^{2-}/2 \text{ K}^+$ sogar eine geringe Tieffeldverschiebung (um 0.1 ppm) beobachtet wird. Die entsprechenden Daten (Hochfeldverschiebungen) bei der Entstehung von $2^{2-}/2 \text{ Li}^+$, $2^{2-}/2 \text{ K}^+$, $4^{2-}/2 \text{ Li}^+$ und $4^{2-}/2 \text{ K}^+$ sind 20.9, 20.9, 19.6 und 17.6 ppm. Berechnet man daraus die Proportionalitätskonstanten $K_{\text{C}} = \Delta < \delta_{\text{C}} > / \Delta < q_{\pi} >$, so ergeben sich äußerst überraschende Werte: $1^{2-}/2 \text{ Li}^+$, $K_{\text{C}} = 27.4$; $1^{2-}/2 \text{ K}^+$, -1.0 ; $2^{2-}/2 \text{ Li}^+$, 146.4; $2^{2-}/2 \text{ K}^+$, 146.0; $4^{2-}/2 \text{ Li}^+$, 117.5; $4^{2-}/2 \text{ K}^+$, 105.5.

Folgende Aussagen drängen sich auf:

– nur für die Dianionsalze von 2^{2-} resultieren „normale“ Werte¹⁷⁾ (ungefähr 150 bis 160 ppm/e) der Proportionalitätskonstanten K_{C} . Wir haben schon an anderer Stelle

darauf hingewiesen^{6,10}), daß ein derartiges „normales“ Verhalten nur bei der Entstehung diatropen Anionen (siehe Abschnitt 3.2.) zu beobachten ist, während bei nicht-diatropen bzw. paratropen Systemen teilweise erhebliche Abweichungen auftreten;

– die K_C -Werte von 1^{2-} und 4^{2-} sind nicht nur äußerst gering, sie zeigen auch eine empfindliche Abhängigkeit von der Art des Gegenions (siehe Abschnitt 3.3.).

Die weitere experimentelle Beschreibung der Titelsysteme wird nun auf solche Phänomene abzielen, die sich den bisher betrachteten Ladungseinflüssen in den „freien“ Ionen überlagern. Als besonders bedeutsam erweisen sich die Kenntnis der

- Ionenpaarstrukturen und damit der Gegenioneneinflüsse sowie der
- magnetischen Anisotropieeffekte.

3.2. π -Konjugation und Ringstromeffekte

Es hat sich an vielen Beispielen neutraler und ionischer π -Systeme gezeigt, daß ^1H -NMR-chemische Verschiebungen δ_H sowohl durch Ringstromeffekte¹⁰) als auch durch die π -Ladung^{25,26}) beeinflusst sind. Die Ermittlung des rein ladungsbedingten Verschiebungsanteils mit Hilfe der Beziehung $\Delta\delta_H = K_H \cdot \Delta q_\pi$ könnte, wie wir an anderer Stelle beschrieben haben^{10,27}), auf die experimentell bestimmten $\Delta\delta_C$ -Werte ($\Delta q_\pi = \frac{\Delta\delta_C}{K_C}$)²⁸) oder auf MO-Größen zurückgreifen.

Ein unabhängiger, für den Vergleich von 1^{2-} – 5^{2-} besonders nützlicher Zugang besteht in der Korrelation der $\Delta\delta_H$ -Werte (Verschiebung der individuellen ^1H -Resonanzen bei der Dianionbildung) mit den entsprechenden ESR-Kopplungskonstanten a_H , wie sie in Abb. 8 vorgenommen wird. Da die ESR-Kopplungskonstanten von magnetischen Anisotropieeffekten unabhängig sind, würde man nur bei Abwesenheit solcher Effekte einen linearen Zusammenhang von $\Delta\delta_H$ und a_H erwarten. Für die beiden Paare strukturverwandter Verbindungen Acepleiadien/Pleiadien und Acenaphthylen/Fluoranthen ergibt sich jeweils eine befriedigende Korrelation. Die Regressionsgerade ist im ersten (zweiten) Fall durch die Steigung 3.66 (4.19) ppm/mT und den Achsenabschnitt 0.25 (1.49) ppm festgelegt. Die ^1H -Resonanzen in 2^{2-} – 5^{2-} , so ist zu folgern, sind im wesentlichen durch die Ladungsverteilung kontrolliert, welche ihrerseits weitgehend der Spindichteverteilung im Radikalanion entspricht. Erhärten läßt sich diese Aussage durch die Hochfeldverschiebungen der ^1H -Signalschwerpunkte (2^{2-} : 0.6 ppm, 3^{2-} : 1.2 ppm, 4^{2-} : 1.35 ppm, 5^{2-} : 2.6 ppm), welche ungefähr den Werten gleichkommen, die man aufgrund der empirischen Beziehung $\Delta\delta_H/\Delta q_\pi = K_H$ mit $K_H \approx 10$ ppm/e voraussagt. Angesichts der geringfügig stärker ausgeprägten Hochfeldverschiebung des ^1H -Signalschwerpunktes in 4^{2-} und 5^{2-} schließen wir die Beteiligung von Ringstromeffekten (Verlust der Diatropie in **4** und **5**, Paratropie in 4^{2-} und 5^{2-}) nicht völlig aus, jedoch erscheint uns nur der Fall von 1^{2-} als für eine solche Diskussion geeignet.

Das herausragende Resultat der in Abb. 8 vorgenommenen Korrelation ist die Sonderstellung des tetracyclischen Dianions 1^{2-} : die entsprechenden Wertepaare streuen stark und erscheinen in einem völlig anderen Bereich als diejenigen der Vergleichsverbindungen. Ebenso ungewöhnlich ist die Verschiebung des Signalschwerpunktes beim Übergang von **1** zu 1^{2-} , die mit $\Delta\delta_H = 8.5$ ppm um ca. 7 ppm größer ist als der aufgrund des Ladungseffektes erwartete Wert.

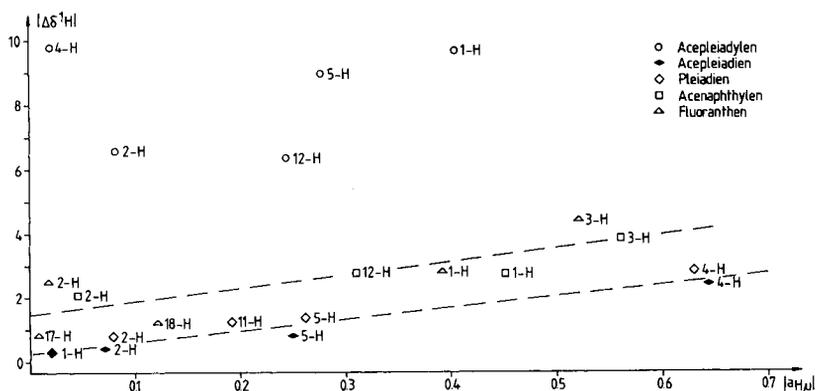


Abb. 8. Korrelation der individuellen $\Delta\delta_H$ -Werte der Dianionen 1^{2-} , 2^{2-} , 3^{2-} , 4^{2-} und 5^{2-} mit den ESR-Kopplungskonstanten a_H der entsprechenden Radikal-anionen

Während die 1H -chemischen Verschiebungen in $2^{2-} - 5^{2-}$ ohne Rückgriff auf ausgeprägte Ringstromeffekte beschrieben werden können, sind diejenigen in 1^{2-} nur durch die Existenz eines paratropen Ringstromeffekts in der Peripherie des Tetracyclus zu erklären. Schon die NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Neutralverbindung **1** lassen sich befriedigend dadurch deuten, daß man den 16π -Polycyclus als ethylenüberbrückten $14 (= 4n + 2)$ π -Perimeter auffaßt^{3,29,30}.

Bezeichnend ist ein Vergleich von **1** mit dem Dihydroderivat **2**, welches keinen 14π -Perimeter auszubilden vermag. Die Siebenringprotonen absorbieren in **1** bei deutlich tieferem Feld ($\Delta\delta_H \approx 1$ ppm) als in **2**, ein Befund, der kaum durch Ladungs- oder lokale Anisotropieeffekte, wohl aber durch einen diamagnetischen Ringstromeffekt in **1** erklärt werden kann (s. Tab. 1 und 2). In die gleiche Richtung weist die Gegenüberstellung der vicinalen Kopplungskonstanten $J_{4,5}$ und $J_{5,6}$ in **1** einerseits und in **2** andererseits, welche in **2** eine stärker ausgeprägte π -Bindungsalternanz erkennen lassen (s. Tab. 3)³. Auch die Hochfeldverschiebung der Signale von C-15 und C-16 („innere“ Kohlenstoffe) beim Übergang von **2** zu **1** ist am ehesten durch die Annahme eines diatropen Perimeters in **1** zu interpretieren^{29,31}.

Das in 1^{2-} neu besetzte Frontorbital weist, wie Abb. 5 erkennen läßt, eine Knotenebene durch die Brücke und damit eine verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Überschußladung an C-15 und C-16 auf. Die Annahme ist deshalb folgerichtig, daß der $(4n + 2)\pi$ -Perimeter von **1** durch die Reduktion in ein dianionisches $(4n)\pi$ -Perimetersystem – mit paratropen Eigenschaften – übergeführt wird.

Weitere experimentelle Belege für diese Vorstellung liefern

- das Fehlen eines paratropen Effekts in 2^{2-} : die Perimeterkonjugation ist durch die Hydrierung der C-12, C-13-Doppelbindung aufgehoben, sowie

- das Verhalten des Tetraanions. Hier liegt der 1H -Signalschwerpunkt nicht, wie aufgrund der zusätzlichen Ladung erwartet, bei höherem Feld, sondern ist um 4 ppm zu tieferem Feld verschoben. Man folgert, gestützt auf das Knotenverhalten der Frontorbitale 1^{2-} und 1^{4-} , daß die dianionische Perimeterstruktur durch Weiterreduktion aufgehoben und deshalb der Ringstromeffekt unterdrückt wird.

Aufschlußreich ist auch der Vergleich von **1** mit seinem Isomeren **6**³²). Im Fall des Dianions **6**²⁻ ³⁾ weisen die Brückenzentren eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Überschußladung auf; es kommt nicht zur Ausbildung eines Perimeters, und die Hochfeldverschiebung des ¹H-Signalschwerpunktes weist den „normalen“ Betrag von 1.3 ppm auf³⁾. Als überzeugender Beleg für den Strukturunterschied von **1**²⁻/2 Li⁺ und **6**²⁻/2 Li⁺ dient auch der K_C -Wert, der im ersten Fall 27.4 (siehe Abschnitt 3.1.), im zweiten Fall aber 156 beträgt⁴⁰⁾.

Die Paratropie des π -Perimeters in **1**²⁻, die eine zusätzliche Abschirmung der äußeren Protonen bewirkt, sollte zu einer Entschirmung innerer Kerne führen. Dies gilt auch für die Zentren C-15 und C-16 des Dianions, so daß die bei der Korrelation von $\Delta\delta_C$ - und Δq_π -Werten zu beobachtende Abweichung dieser Kohlenstoffe eine plausible Erklärung findet.

3.3. Ionenpaare

Für die Strukturbeschreibung der Dianionen **1**²⁻ – **5**²⁻ ist die Frage wesentlich, ob die drastischen Unterschiede in der Ladungsverteilung – insbesondere die Anhäufung der Ladung in einzelnen Teilringen – auf durch die Gegenionen ausgeübte Polarisierungseffekte zurückgehen und ob sich innerhalb der Ionenpaare die Gegenionen bevorzugt in der Nähe einzelner Molekülfragmente anordnen.

Wir haben die Struktur der durch dianionische π -Systeme aufgebauten Ionenpaare systematisch für eine homologe Reihe von Annulenen untersucht²⁷⁾. Die NMR-spektroskopischen Befunde sprechen jeweils für ein Gleichgewicht von Kontakt- und solvensseparierten Ionenpaaren^{33,34)}, wobei letztere durch

- tiefe Temperaturen,
- kleinere Gegenionen,
- größere organische π -Systeme und
- polare Lösungsmittel begünstigt werden.

Die ¹H- und ¹³C-chemischen Verschiebungen der Dilithium- und Dikaliumsalze von **2**²⁻ lassen im Temperaturintervall von 193–273 K nur geringfügige Änderungen (< 1 ppm) erkennen. Ein Wechsel des Lösungsmittels von THF zu Dimethoxyethan, welches bekanntlich besser zur Kationsolvatation geeignet ist, beeinflusst die ¹³C-chemischen Verschiebungen von **2**²⁻/2 K⁺ nicht. Andererseits zeigen, wie aus Tab. 2 hervorgeht, sowohl die δ_H - als auch die δ_C -Werte eine empfindliche Abhängigkeit von der Art des Gegenions, ein Hinweis auf eine enge Wechselwirkung zwischen Metallkation und organischem Substrat. Sämtliche Befunde lassen sich so interpretieren, daß das Dianion **2**²⁻ unter den genannten experimentellen Bedingungen jeweils zum weit überwiegenden Teil als Kontaktionenpaar vorliegt.

Auch im Fall des Dianions **4**²⁻ werden große gegenioninduzierte Änderungen der ¹³C-chemischen Verschiebungen beobachtet. Die Temperaturabhängigkeit der ¹³C-Resonanzen von C-3 (C-8) und C-12 (C-13) (siehe experimenteller Teil) scheint, anders als bei **2**²⁻, auf ein temperaturabhängiges Gleichgewicht von Kontaktionenpaaren und solvensseparierten Ionenpaaren hinzudeuten. Dessen eingehende Beschreibung würde eine Reihe von zusätzlichen Informationen, insbesondere über die inhärenten (d. h. nicht „ionenpaarbedingten“) Temperatureinflüsse auf die chemischen Verschiebungen

erfordern und übersteigt den Rahmen dieser Arbeit. Eine eingehende Untersuchung der Ionenpaarstruktur von 4^{2-} wird gegenwärtig von *Edlund* und *Eliasson* durchgeführt⁴³⁾.

Der Schwerpunkt der ^{13}C -NMR-Signale von 2^{2-} wird durch die Änderung der Gegenionen kaum verschoben³⁵⁾, andererseits zeigt sich, daß die durch das Gegenion bewirkten Verschiebungen für einzelne Signale besonders groß sind. Offensichtlich, und das ist der zentrale Aspekt, bewirkt das Kation jeweils eine Polarisation, als deren Folge es zu einer Änderung der relativen π -Ladungsdichten kommen kann.

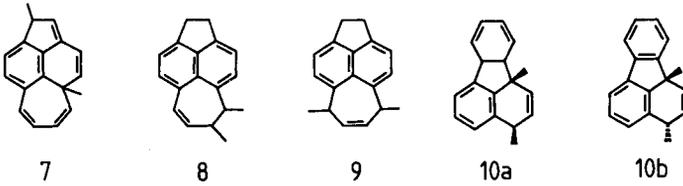
Für das Acepleiadien-Dianion, das bekanntlich 70% seiner Überschußladung im Siebenring lokalisiert, beobachtet man beim Übergang vom Dilithium- zum Dikaliumsalz eine Hochfeldverschiebung der Resonanz von C-16 um ca. 10 ppm sowie eine Tieffeldverschiebung der Resonanzen von C-4 (C-7) und C-5 (C-6) um 9 bzw. 5 ppm. Die Signale aller anderen Kohlenstoffe werden demgegenüber um weniger als 3.5 ppm verschoben. Wenn die durch eine Gegenionänderung bewirkte „Umverteilung“ der π -Ladung vor allem den (ladungsreichen) Siebenring betrifft, wird man auch folgern, daß sich die Gegenionen in Lösung bevorzugt an diesem Fragment aufhalten. Die Anhäufung der Ladung in einem Teilbereich von 2^{2-} begünstigt zudem die Coulomb-Wechselwirkung mit dem Kation, so daß die Dominanz von Kontaktionenpaaren verständlich ist.

Die Interpretation der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von 1^{2-} und 4^{2-} hat eine ausgeprägte Analogie in der Art der Ladungsverteilung erkennen lassen. Beiden Fällen ist zudem gemeinsam, daß die Proportionalitätskonstanten K_C von der Art des Gegenions abhängen und daß das Signal der Fünfringzentren C-12 und C-13 eine deutlich stärkere Hochfeldverschiebung erfährt, als auf der Basis der Δq_π - und a_{H} -Werte vorausgesagt werden kann. Dabei sind die Abweichungen für die Dilithiumsalze besonders ausgeprägt. Bemerkenswerterweise wird für die Signale von C-12 und C-13 auch der stärkste Gegenioneneffekt beobachtet: der Übergang vom Lithium- zum Kaliumsalz bewirkt eine ausgeprägte Tieffeldverschiebung. Dieser Trend erscheint plausibel, da man den kleineren Lithium-Kationen die stärker polarisierende Wirkung zuschreiben muß. Die Sequenz der ^{13}C -Signale im Dianion (vgl. etwa die Absorptionen von C-12 und C-13 in 4^{2-}) sollte im weniger „gestörten“ Kaliumsalz viel eher der für das „freie“ Anion getroffenen Aussage des MO-Modells entsprechen. Bezeichnend ist in diesem Zusammenhang das Resultat der Röntgenstrukturanalyse von $4^{2-}/2\text{Li}^+$, derzufolge die Alkalimetall-Kationen im Kristall über dem Fünfring lokalisiert sind³⁶⁾.

Zusammenfassend wird man feststellen können, daß die Besonderheiten der Ladungsverteilung von 1^{2-} , 2^{2-} und 4^{2-} sich auch in der Art der Gegenioneneffekte widerspiegeln.

3.4. Ladungskontrollierte Addition von Elektrophilen

Die experimentell gesicherte Kenntnis der Ladungsverteilung in polycyclischen Ionen gewinnt dadurch eine konkrete chemische Bedeutung, daß der kinetisch kontrollierte Angriff von Elektrophilen bevorzugt an den Positionen hoher π -Ladungsdichte erfolgt. Die zu erzielende Selektivität erlaubt, wie wir gezeigt haben, neue Synthesen durch reduktive Alkylierungen^{4,5)}



Die Umsetzung der Systeme 1^{2-} , 2^{2-} , 4^{2-} ^{37,38)} und 5^{2-} ³⁹⁾ mit Methylierungsagenzien führt, wie für zweifach negativierte Spezies erwartet, jeweils zu Dimethyladdukten. Angesichts der Strukturen dieser Produkte (s. Schema) fällt auf, daß es die ^{13}C -NMR-spektroskopisch ermittelte Ladungsverteilung gestattet, den Angriffsort des ersten Elektrophils korrekt vorauszusagen. So erfolgt in der Tat die Methylierung des Acepleiadien-Dianions (2^{2-}), für welches anhand der ^{13}C -NMR-Spektren eine Lokalisation der negativen Ladung im Siebenringfragment nachgewiesen wird, nur an Positionen dieser Einheit (Produkte **8** und **9**). Die Abfangreaktionen bestätigen aber auch die mit spektroskopischen Mitteln erschlossene Analogie von 1^{2-} und 4^{2-} . Für beide Dianionen verläuft der Angriff der Elektrophile derart, daß die π -Konjugation nicht nur innerhalb des Fünfrings, sondern auch innerhalb des Naphthalinfragments zerstört wird. Der Übergang vom Acenaphthylen-Dianion (4^{2-}) zum Fluoranthren-Dianion (5^{2-}) macht sich hauptsächlich durch eine Abnahme der Ladungsdichte im Fünfring bemerkbar. Komplementär dazu zeigt sich, daß der elektrophile Angriff nur an den Zentren der Naphthalineinheit erfolgt. Bei der unter „Birch-Bedingungen“ durchgeführten reduktiven Methylierung von $5^{39)$ entsteht das im experimentellen Teil beschriebene *cis/trans*-Isomergemisch der Dimethyladdukte **10a** und **10b** nur in untergeordnetem Maße; Hauptprodukt ist dabei ein Hydromethylderivat.

Die Tatsache, daß bei der Protonierung von 1^{2-} mit Methanol Verbindung **2** gebildet wird, widerspricht diesen Überlegungen nicht. Wie für die Protonierung von 4^{2-} gezeigt werden konnte³⁷⁾, geht das primär entstehende Dihydroprodukt eine basenkatalysierte Protonenwanderung unter Bildung des Acenaphthens ein. Eine ähnliche Reaktion erscheint auch im Fall von 1^{2-} plausibel.

4. Zusammenfassung

^{13}C - und ^1H -NMR- sowie ESR-Untersuchungen zeigen, daß sich die ionischen Derivate der analogen Polycyclen **1**–**5** in ihrer π -Elektronenstruktur erheblich unterscheiden. Die Unterschiede lassen sich qualitativ anhand der neu besetzten π -MO's deuten. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung läßt jedoch derart ausgeprägte, für jede Verbindung spezifische Gegenionen- und Anisotropieeffekte erkennen, daß eine quantitative Korrelation individueller NMR-chemischer Verschiebungen und lokaler π -Ladungsdichten nicht sinnvoll ist.

Die empfindliche Abhängigkeit der π -Ladungsverteilung von der Topologie des Polycyclus wird auch offenbar, wenn man 1^{2-} , statt mit den Naphthalinsystemen 2^{2-} – 5^{2-} , mit dem Isomeren 6^{2-} ^{3,40)} vergleicht. Beim Übergang von **1** zu 1^{2-} verschiebt sich das Signal des Kohlenstoffs C-16 um ca. 50 ppm zu tieferem Feld, während das entsprechende Signal bei der reduktiven Umwandlung von **6** in 6^{2-} um ca. 50 ppm zu höherem Feld verschoben wird. Die unterschiedliche Art der Ladungsverteilung ist

nach dem bisher Gesagten offensichtlich. Die chemische Konsequenz dessen besteht darin, daß 1^{2-} ausschließlich in der Peripherie alkyliert wird, während 6^{2-} unter Angriff der Elektrophile in den Brückenpositionen ein Perimeter- π -System ausbildet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verein der Freunde und Förderer der Universität zu Köln danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: ^1H : (100 MHz) XL 100 der Firma Varian, (90 MHz) EM 390 der Firma Varian und HX 90 der Firma Bruker, (60 MHz) WP 60 der Firma Bruker. ^{13}C : (22 MHz) HX90 der Firma Bruker, (20 MHz) CFT 20 der Firma Varian. Als Locksignal dienten jeweils die Deuteriumresonanzen der Lösungsmittel. Die chemischen Verschiebungen wurden in bezug auf die ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Lösungsmittel bestimmt und anhand der üblichen Inkremente auf den TMS-Standard bezogen.

1) Neutralsubstanzen

Für die Reduktion von Acenaphthylen (4) und Fluoranthen (5) wurde die käufliche Substanz (E. Merck AG) zweimal aus Hexan umkristallisiert.

Die Synthese des Acepleiadiens (2) und Acepleiadylen (1) geht von Acenaphthen aus, welches sich mit Bernsteinsäureanhydrid zum *peri*-Succinylacenaphthen (Acepleiadandion) umsetzen läßt. Dieses wird mit Lithiumaluminiumhydrid zum Acepleiadandiol reduziert, das nach doppelter Wasserabspaltung mittels salzsauren Methanols Acepleiadien (2) liefert. Dessen Oxidation mit Palladium auf Kohle führt zu 1⁷).

Ausgehend von Acepleiadandion werden auch die dideutierten Derivate $[\text{D}_2]\text{-1}$ und $[\text{D}_2]\text{-2}$ dargestellt: durch Reduktion mit Lithiumaluminiumdeuterid und anschließende doppelte HDO-Eliminierung gelangt man nach der zitierten Methode zum 4,7-Dideuteroacepleiadien ($[\text{D}_2]\text{-2}$) (Deuterierungsgrad $98 \pm 2\%$, Schmp. 121°C), das ohne Einbuße des Deuterierungsgrades zum 4,7-Dideuteroacepleiadylen ($[\text{D}_2]\text{-1}$), Schmp. 159°C , oxidiert wird (NMR-spektroskopische Charakterisierung dieser Derivate siehe Appendix I).

Zur Synthese des Pleiadiens (3) wird das in *n*-Propylbromid darstellbare Photoaddukt von Maleinsäureanhydrid an Acenaphthylen decarboxyliert; das erhaltene *peri*-Cyclobutenonaphthalin reagiert in einer thermisch induzierten Ringöffnung (250°C) zum Pleiadien (3)⁸).

2) Darstellung der Ionen

Eine Lösung der Neutralverbindung in trockenem, sauerstofffreiem Deuterotetrahydrofuran ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 10^{-2}M) wird in einem unter Vakuum abgeschmolzenen NMR-Rohr mit einer aktiven Alkalimetalloberfläche (Li, K) in Kontakt gebracht. Der Fortgang der Reduktion kann ESR- und NMR-spektroskopisch verfolgt werden: nach kurzer Kontaktzeit verschwinden die Signale der Neutralverbindung im Rauschen der Grundlinie; ESR-spektroskopisch weist man dann die schon beschriebenen Radikalanionen $1^{\cdot-}$ ¹⁴), $2^{\cdot-}$ ¹⁴), $4^{\cdot-}$ ¹⁵) und $5^{\cdot-}$ ¹⁶) nach. Das Auftreten der Dianionen macht sich durch das Verschwinden der ESR-Signale bemerkbar. An diesem Punkt der Reduktion können die ^1H -NMR-Spektren der Dianionen $1^{2-} - 5^{2-}$ beobachtet werden. Nur das Acepleiadylen-Dianion (1^{2-}) erlaubt eine kontrollierbare Weiterreduktion über das Trianion 1^{3-} zum Tetraanion 1^{4-} .

Bei Arbeiten in präparativem Maßstab (Alkylierungen mit Elektrophilen) werden statt der NMR-Rohre Ampullen verwandt.

3) Abfangexperimente

a) Oxidation mit trockenem Sauerstoff

Die Reoxidation der Dianionen 1^{2-} – 5^{2-} und des Tetraanions 1^{4-} liefert in fast quantitativer Ausbeute die Neutralsubstanzen **1** – **5** zurück.

b) Umsetzungen mit elektrophilen Reagenzien

α) *Acepleiadylen-Dianion* 1^{2-} : 200 mg Acepleiadylen (**1**) werden in THF mit Lithium bei -78°C reduziert. Die dunkelgrüne Lösung des Dianions wird von dem überschüssigen Metall abgetrennt und bei -78°C mit einem Überschuß an Dimethylsulfat oder Methylbromid versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein Öl, das an Aluminiumoxid (Brockmann) mit Pentan chromatographiert wird. Als erste Fraktion erhält man ein zur Polymerisation neigendes gelbliches Öl (90 mg), das aufgrund der Massenfeinbestimmung und der NMR-Spektren als das Dimethyladdukt **7** identifiziert wird. Die zweite Fraktion enthält 20 mg reoxidiertes **1**. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.3 - 5.4$ (9H, m); 3.9 (1H, q, $J = 8$ Hz); 1.3 (3H, d, $J = 8$ Hz); 1.12 (3H, s). – Massenfeinbestimmung: Ber. 232.12519; Gef. 232.12487; Diff. 1.4 ppm.

Eine auf gleiche Weise erhaltene Lösung von $1^{2-}/2 \text{Li}^+$ wird bei tiefer Temperatur vorsichtig mit absol. entgastem Methanol versetzt. Nach Aufarbeiten und Chromatographie erhält man 130 mg **2** und 5 mg **1**.

β) *Acepleiadylen-Tetraanion* 1^{4-} : 400 mg Acepleiadylen (**1**) werden in THF bei -78°C mit Lithium zum Tetraanion reduziert. Nach Abtrennen des überschüssigen Metalls wird bei ebenfalls tiefer Temperatur vorsichtig mit absol. entgastem Dimethylsulfat versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Filtration des Rückstandes an Aluminiumoxid (Brockmann) mit Pentan isoliert man 60 mg eines polymerisationsfreudigen gelblichen Öls, das wegen seiner Instabilität nicht weiter aufgearbeitet werden kann. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum spricht für ein Gemisch polymethylierter Derivate; im Massenspektrum kann ein tetramethyliertes Derivat des Acepleiadylens nachgewiesen werden ($M^+ = 262$).

γ) *Acepleiadien-Dianion* 2^{2-} : 400 mg Acepleiadien (**2**) werden in THF bei -78°C mit Lithium zum Dianion reduziert. Nach Abtrennen vom Metallüberschuß wird die braune Dianionlösung mit Dimethylsulfat versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Chromatographie des Rückstandes an Aluminiumoxid (Brockmann) mit Pentan erhält man 200 mg eines Gemischs der beiden Dimethyladdukte **8** und **9**. Die für dieses Isomerengemisch vorgenommene Verbrennungsanalyse ergab: Ber. C 92.26 H 7.74, Gef. C 92.28 H 7.65.

Durch sorgfältige Chromatographie an Aluminiumoxid mit Pentan lassen sich die beiden Isomeren trennen und spektroskopisch charakterisieren. Das unsymmetrische Addukt **8** fällt in gelblichen Kristallen (Schmp. $123 - 124^\circ\text{C}$) an; das symmetrische Isomere **9** isoliert man als blaßgelbes Öl.

8: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.0 - 7.2$ (4H, m); 6.53 (1H, d, $J = 11$ Hz); 5.87 (1H, dd, $J_1 = 11$ Hz, $J_2 = 9$ Hz); 3.10 (1H, m); 2.60 (1H, m); 3.36 (4H, s); 1.07 (3H, d, $J = 9$ Hz); 0.83 (3H, d, $J = 9$ Hz).

9: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.30$ (2H, d, $J = 7$ Hz); 7.00 (2H, d, $J = 7$ Hz); 5.63 (2H, m); 4.50 (1H, m); 4.06 (1H, m); 3.70 (4H, s); 1.5 (6H, d).

δ) *Fluoranthen-Dianion* 5^{2-} : 200 mg Fluoranthen werden in THF gelöst und bei -78°C mit Lithium reduziert. Nach Abtrennen des überschüssigen Metalls wird die braune Dianionlösung bei tiefer Temperatur mit Dimethylsulfat versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand mit wenig Hexan aufgenommen, und bei -78°C kristallisieren 30 mg Fluoranthen aus. Der nach Einengen der Mutterlauge verbleibende Rückstand wird an Aluminiumoxid

(Brockmann) mit Pentan chromatographiert: mit der ersten Fraktion eluiert man 120 mg eines 2:1-Gemisches der *cis*- und *trans*-Dimethyladdukte **10a** und **10b**. Die NMR-Daten stimmen mit den publizierten Daten³⁹⁾ überein. Die Massenfnebestimmung des blaßgelben Öls ergibt: Ber. 232.12519; Gef. 232.12560; Diff. 1.7 ppm.

Appendix I

Die ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung des Acepleiadylens (**1**) und des 4,7-Dideutero-acepleiadylens ([D₂]-**1**) führt zu einer von der Lit.²⁹⁾ abweichenden Zuordnung der ¹³C-Resonanzen. Dies betrifft die beiden Positionen 4(7) und 5(6) im Butadienfragment. Die Literatur weist dem Zentrum C-4 (C-7) die Absorption bei höherem Feld ($\delta = 126.67$) und dem Zentrum C-5 (C-6) diejenige bei tieferem Feld ($\delta = 136.81$) zu. Die in Tab. 6 getroffene Zuordnung stützt sich zunächst auf das unter ¹H-Breitbandentkopplung aufgenommene ¹³C-NMR-Spektrum von [D₂]-**1**. Dort zeigt die Absorption bei 136.54 ppm eine Triplettaufspaltung mit $J = 24$ Hz; dieses Signal ist eindeutig der Position 4(7) zuzuordnen. Gleichzeitig beweist die starke Linienverbreiterung (5.6 Hz Halbwertsbreite) der Absorption bei 126.62 ppm die vicinale Stellung des Kohlenstoffzentrums 5(6) zur deuterierten Position.

Tab. 6. ¹³C-NMR-Daten von **1** und [D₂]-**1**

C-Atom	1 (10)	2 (9)	3 (8)	4 (7)	5 (6)	11 (14)	12 (13)	15	16
δ_C (1)	125.63	127.10	134.42	136.81	126.67	137.48	125.88	126.93	125.25
$\Delta_{1/2}$ [Hz]	1.8	1.6	1.6	1.6	1.6	1.8	1.8	1.9	1.8
δ_C ([D ₂]- 1)	125.70	127.11	134.49	136.54	126.62	137.85	125.93	a)	125.31
$\Delta_{1/2}$ [Hz]	1.7	2.6	1.6	2.4	5.6	1.9	2.5		2.2
J_{C-D} [Hz]				24 (t)					

a) Nicht identifiziert.

- 1) K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* **28**, 153 (1971).
- 2) W. Huber, K. Müllen und O. Wennerström, *Angew. Chem.* **92**, 636 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 624 (1980).
- 3) K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* **61**, 2307 (1978).
- 4) W. Huber, J. Lex, Th. Meul und K. Müllen, *Angew. Chem.* **93**, 401 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 391 (1981).
- 5) E. Vogel, H.-W. Engels, W. Huber, J. Lex und K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3729 (1982).
- 6) B. Ch. Becker, W. Huber und K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7803 (1980).
- 7) L. F. Fieser und M. A. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 4347 (1932); V. Boekelheide, W. E. Langeland und Chu-Tsin Liu, ebenda **73**, 2432 (1951); V. Boekelheide und G. Vick, ebenda **78**, 653 (1956); R. B. Turner, W. S. Lindsay und V. Boekelheide, *Tetrahedron* **27**, 3341 (1971).
- 8) J. Meinwald, G. E. Samuelson und M. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7604 (1970); J. E. Shields, D. Gavrilovic, J. Kopecký, W. Hartmann und H. G. Heine, ebenda **97**, 4410 (1975).
- 9) W. Huber, A. May und K. Müllen, *Chem. Ber.* **114**, 1318 (1981).
- 10) K. Müllen, W. Huber, Th. Meul, M. Nakagawa und M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5403 (1982).
- 11) Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des Dikaliumsalses von **1**²⁻ lassen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit erkennen, die nicht nur die chemischen Verschiebungen (s. Abschnitt 3.3.), sondern auch die Signalformen (Multiplizitäten) betrifft. Während bei tiefen Temperaturen (183 K) gut aufgelöste Spektren mit einer der Konstitution entsprechenden Zahl von Signalen beobachtet werden, tritt bei höheren Temperaturen eine zunehmende Linienverbreiterung der Signale auf.

Die zu erwartenden Austauschphänomene lassen sich zurückführen auf:

- Elektronentransferprozesse unter Beteiligung des Radikalanions oder Radikaltrianions,
- die Existenz eines durch thermische Anregung zugänglichen Triplett-Dianions oder
- Aggregatbildung unter Beteiligung von organischen Anionen, Gegenionen und Lösungsmittelmolekülen.

Für den letzteren Vorgang spricht die ausgeprägte Verbreiterung des Tieffeldsignals (^1H , ^{13}C) von THF. Allein auf der Basis der vorliegenden experimentellen Information ist jedoch eine Klärung der geschilderten dynamischen Prozesse nicht möglich.

- 12) R. G. Lawler und C. V. Ristagno, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1534 (1969).
- 13) A. Dvořák, A. P. Manžara und J. Michl, *Tetrahedron* **34**, 2433 (1978).
- 14) F. Gerson und J. Heinzer, *Chem. Commun.* **1965**, 488.
- 15) F. Gerson und B. Weidmann, *Helv. Chim. Acta* **49**, 1837 (1966).
- 16) F. Gerson und J. Heinzer, *Helv. Chim. Acta* **50**, 1852 (1967).
- 17) D. H. O'Brien, A. J. Hart und C. R. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4410 (1975).
- 18) G. A. Olah und G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1430 (1970).
- 19) F. Gerson, *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- 20) K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* **59**, 1357 (1976); **61**, 1296 (1978).
- 21) L. A. Paquette, G. Ewing, S. Traynor und J. M. Gardlick, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6115 (1977).
- 22) L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, Benjamin Inc., New York 1966.
- 23) J. A. Pople und D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw Hill, New York 1970.
- 24) D. G. Farnum, *Adv. Phys. Org. Chem.* **11**, 123 (1975); G. L. Nelson und E. A. Williams, *Prog. Phys. Org. Chem.* **12**, 229 (1976).
- 25) P. C. Lauterbur, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 274; G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan und J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5846 (1960); H. Spiessicke und W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 468.
- 26) T. Schaefer und W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* **41**, 966 (1963).
- 27) K. Müllen, W. Huber, Th. Meul, M. Nakagawa und M. Iyoda, *Tetrahedron*, im Druck.
- 28) C. Gooijer und N. H. Velthorst, *Org. Magn. Reson.* **12**, 684 (1979).
- 29) A. J. Jones, P. D. Gardner, D. M. Grant, W. M. Litchman und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2395 (1970).
- 30) C. A. Coulson und R. B. Mallion, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 592 (1976).
- 31) Die Kopplungskonstanten resultieren aus einer exakten Analyse der AA'BB'-Spinsysteme. Es erscheint wenig plausibel, die für **1** und **2** beobachteten ausgeprägten Unterschiede auf eine Änderung von Bindungs- bzw. Torsionswinkeln zurückzuführen.
- 32) K. Hafner und G. Knaup, in Vorbereitung; C. Jutz und E. Schweiger, *Synthesis* **1974**, 193.
- 33) T. E. Hogen-Esch, *Adv. Phys. Org. Chem.* **15**, 153 (1977).
- 34) M. Szwarc, ed., *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 1, Wiley Interscience, New York 1972; J. Smid, *Angew. Chem.* **84**, 127 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 112 (1972); A. Streitwieser, *Intra-Sci. Chem. Rep.* **7**, 45 (1973).
- 35) U. Edlund, *Org. Magn. Reson.* **9**, 593 (1977).
- 36) W. E. Rhine, J. H. Davis und G. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **134**, 139 (1977).
- 37) L. D. Kershner, J. M. Gaidis und H. H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 985 (1972).
- 38) C. V. Ristagno und R. G. Lawler, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 159.
- 39) R. G. Harvey, D. F. Lindow und P. W. Rabideau, *Tetrahedron* **28**, 2909 (1972).
- 40) K. Hafner, G. Neumann, Ch. Schnieders und K. Müllen, unveröffentlichte Resultate.
- 41) A. J. Jones, T. D. Alger, D. M. Grant und W. M. Litchman, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2386 (1970).
- 42) S. F. Nelsen und J. P. Gillespie, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1874 (1973); J. R. Dodd, R. F. Winton, R. M. Pagni, C. R. Watson jr. und J. Bloor, ebenda **96**, 7846 (1974).
- 43) U. Edlund und B. Eliasson, in Vorbereitung. Wir danken den Autoren für hilfreiche Diskussionen.

[259/82]